

## ФРАКЦИОННЫЙ ГАЗОВЫЙ АНАЛИЗ – НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В КОНТРОЛЕ КАЧЕСТВА МАТЕРИАЛОВ

К.В.Григорович

Институт металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова РАН

117334, Москва, Ленинский пр., 49

grigorov@ultra.imet.ac.ru

На основе анализа неизотермического восстановления оксидов в насыщенном углеродом расплаве разработана физико-химическая модель и программное обеспечение OxSeP для современных газоанализаторов фирмы LECO, имеющих функцию ФГА. Применение развитой идеологии метода и программного обеспечения для обработки результатов позволяют определять количественно содержание кислорода, связанного с поверхностью образца, оценить содержание растворенного кислорода в металле, определить содержание кислорода, связанного в металле в различные типы неметаллических включений. Разработано программное обеспечение для идентификации включений при обработке результатов ФГА.

На примерах анализа образцов различных сталей и стандартных образцов показана высокая эффективность применения метода ФГА при определении содержания кислорода во включениях. Приведены примеры использования ФГА при анализе качества различных сталей и сплавов в промышленности.

Характерной особенностью таких газовых примесей, как кислород, является их достаточно высокая растворимость в жидком металле, значительно превышающая растворимость в твердом. В процессах охлаждения и кристаллизации расплава газовые примеси сегрегируют и выделяются в виде неметаллических включений, которые неравномерно распределяются в объеме металла. Количество, природа и характер распределения неметаллических включений (НВ) в значительной степени определяет качество металлов и сплавов. Применение количественных методов анализа неметаллических включений обеспечивает необходимую точность и достоверность оценки качества металла. Современные методы анализа НВ предоставляют возможность получения информации о количественном и качественном составе вклю-

**Григорович Константин Всеволодович – руководитель центра исследований материалов ИМЕТ Российской академии наук им. А.А.Байкова, кандидат технических наук**

**Область научных интересов: физико-химические исследования металлургических процессов; термодинамика металлических расплавов; фракционный газовый анализ.**

**Автор 50 печатных работ.**

чений, однако, они весьма трудоемки и не обладают необходимой точностью. Существует также значительная приборная ошибка определения объемной доли неметаллических включений на анализаторах изображения, связанная с чувствительностью прибора

к границам неметаллических включений, их размерам и форме, а также к качеству приготовления шлифов. Методы электролитического осаждения осадка с последующим химическим анализом дают, как правило, заниженные результаты из-за потерь в процессе выделения.

Методы газового анализа, получившие развитие в 70-е годы, позволяют сегодня с высокой точностью определять содержание любой из газовых примесей, однако результирующие интегральные значения недостаточно полно характеризуют свойства металла.

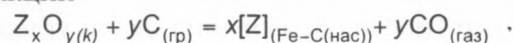
Преимущества методов газового анализа - высокая точность определения (0.5 ppm), простота выполнения и малые затраты времени на один анализ дали толчок к развитию метода фракционного газового анализа (ФГА). Одной из первых работ, посвященных применению метода фракционного газового анализа для определения температур восстановления оксидов и нитридов в расплаве на основе железа, была работа Б.А.Шмелева [1]. В последующих работах [2,3] был описан метод фракционного анализа при неизотермическом восстановлении оксидных включений в графитовом тигле в потоке несущего газа. Было показано, что последовательность восстановления различных оксидов углеродом определяется величиной свободной энергии образования оксида  $\Delta G_{(MeO)}^{\circ}(T)$ . Процесс восстановления включений углеродом описан авторами уравнением первого порядка, и сделано предположение о диффузионном контроле реакции. Как показывает сравнение результатов последующих работ, параметры пиков газовой выделенности и характеристические температуры существенно отличаются для однотипных оксидов в различных исследованиях при использовании разного аналитического оборудования. В литературе отсутствует ясное изложение основных физико-химических принципов фракционного газового анализа, позволяющих проводить идентификацию оксидов по кривым газовой выделенности. Приводимое в литературе термодинамическое рассмотрение процесса анализа не выходит за рамки сравнения энергий Гиббса образования оксидов металлов и окиси углерода. Однако только появление современных газоанализаторов с инфракрасными (ИР) ячейками, оснащение установок средствами вычислительной техники создали предпосылки для дальнейшего развития метода.

На основе физико-химического анализа процесса неизотермического восстановления оксидных включений углеродом в насыщенных углеродом расплавах было разработано программное обеспечение для обработки результатов ФГА [4] и идентификации оксидных включений [7]. В работе [4] приведены результаты развития метода фракционного газового анализа и применения оригинального программного обеспечения для качественного и количественного анализа оксидных включений в различных сталях на анализаторе ТС-436 фирмы LECO. В работе [6] показаны возможности использования оригинального программного обеспечения для проведения фракционного газового анализа на примере анализа стандартных образцов и ряда сталей. В работе [5]

на основе использования новых принципов анализа кривых показана возможность количественного контроля за неметаллическими включениями в процессе вакуум-кислородного рафинирования нержавеющей стали ЗИ-35.

Фракционный газовый анализ представляет собой модификацию метода восстановительного плавления в графитовом тигле в токе несущего газа при заданной линейной скорости нагрева образца. Метод анализа основан на различии температурных зависимостей термодинамической прочности оксидов, в которых находится основная часть связанного в металле кислорода.

При повышении температуры расплава оксиды восстанавливаются углеродом и кислород экстрагируется из расплава в виде оксида углерода по реакции



$$\text{где } K_p = \frac{a_Z^x \cdot p_{CO}^y}{a_{ZxOy} \cdot a_C^y} \quad .$$

Значения активности углерода  $a_C$  и активности оксида  $a_{ZxOy}$  можно принять равными единице для насыщенного углеродом расплава, взаимодействующего с чистым оксидом  $Z_xO_y$ . Величина константы равновесия  $K_p$  при данной температуре будет определяться произведением парциального давления окиси углерода  $p_{CO}$  на активность металла  $a_Z$  в насыщенном углеродом расплаве. Следовательно, увеличению парциального давления оксида углерода над расплавом будут способствовать повышение температуры реакции, приводящее к возрастанию константы равновесия реакции, и снижение активности образующегося металла за счет связывания его в прочное соединение или растворения в металле основы

$$p_{CO} = \sqrt{\frac{K_p(T)}{a_Z^x}} \quad .$$

Выделение оксида углерода из капли анализируемого расплава возможно при условии, что давление внутри образующегося пузырька ( $p_{CO}$ ) будет больше суммы давлений газа в аналитической системе ( $p_g$ ), капиллярного ( $p_k$ ) и металлостатического ( $p_m$ ):

$$p_{CO} \geq p_g + p_m + p_k \quad .$$

Очевидно, что величиной металлостатического давления можно пренебречь для капли расплава малого размера. Величину капиллярного давления при наличии развитой поверхности раздела расплав - графит и преобладании поверхностного протекания реакции, можно исключить из

рассмотрения. Следовательно, реакция в анализаторе будет протекать при условии:  $p_{CO} \geq p_c$ .

Оценить реальные температуры восстановления оксидов углеродом в расплаве возможно, исходя из рассмотрения равновесия реакции (1). При отсутствии взаимной растворимости оксида и металла можно рассчитать температуру, при которой давление окиси углерода будет достигать искомой величины, исходя непосредственно из выражения для энергии Гиббса образования оксида:

$$G(i) = y(G_{CO}^0 + RT \ln p_{CO}) + RT \ln(X_Z \gamma_Z) - G_{oxid} = 0,$$

где  $p_{CO}$  парциальное давление оксида углерода над расплавом;  $X_Z, \gamma_Z$  - мольная доля и коэффициент активности Рауля для элемента, образующего оксид;  $\Delta G_{CO}^0$  и  $\Delta G_{oxid}$  - изменение стандартных энергий Гиббса образования окиси углерода и соответствующего оксида Дж/моль.

Коэффициент активности металла, образующего оксид в насыщенном углеродом расплаве, можно представить с помощью параметров взаимодействия:

$$\ln \gamma_Z = \ln \gamma_{Z(1)}^0 + \varepsilon_Z^{(2)} X_2^* + \sum_{j=3}^m \varepsilon_Z^{(j)} X_j,$$

где индексы 1 и 2 соответствуют металлу основы и углероду соответственно;  $m$  - число компонентов в анализируемом образце;  $\gamma_{Z(1)}^0$  - коэффициент активности металла, образующего оксид в чистом железе, при выборе за стандартное состояние чистый компонент;  $\varepsilon_Z^{(j)}$  - параметры взаимодействия первого порядка;  $X_2^* = \alpha_C + T \beta_C$  - мольная доля углерода в насыщенном углеродом расплаве. Температурную зависимость коэффициента активности металла  $\gamma_{Z(1)}^0$  выражали через энтальпию ( $H_{Z(1)}^0$ ) и энтропию ( $S_{Z(1)}^0$ ) растворения металла в основе, параметры взаимодействия ( $\varepsilon_Z^{(j)}$ ) - через энтальпийные ( $\eta_Z^{(j)}$ ) и энтропийные ( $\sigma_Z^{(j)}$ ) параметры.

Процесс анализа начинается с момента сброса образца в предварительно дегазированный и нагретый до заданной температуры графитовый тигель анализатора. На рис. 1 приведены результаты ФГА образца среднеуглеродистой стали на газоанализаторе TC-436 фирмы LECO при линейном нагреве анализатора с 1100 до 2200 К.

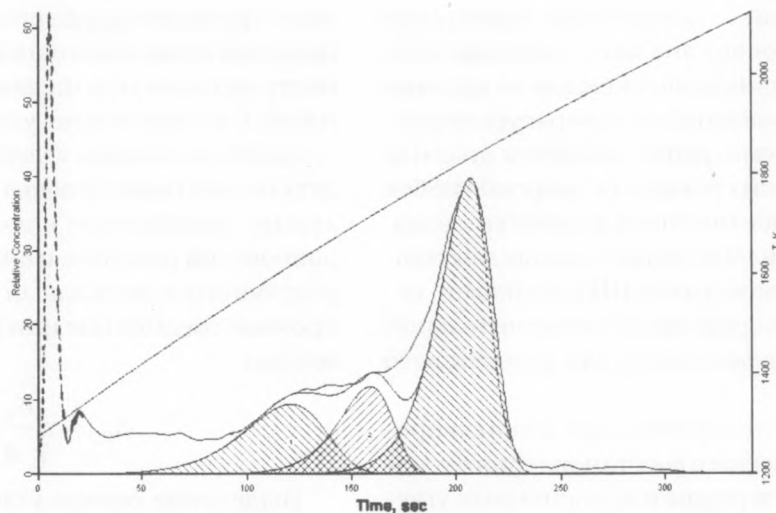


Рис. 1. Кривая газовой выделенности из образца стали 45, раскисленной алюминием, в процессе ФГА в анализаторе TC-436 LECO (результат обработки данных программой OxSeP)

Первый пик на кривой газовой выделенности после сброса образца в графитовый тигель связан с экстракцией из образца кислорода, адсорбированного на поверхности образца. При нагреве до температуры плавления из образца может быть экстрагирован только кислород, связанный с поверхностью, что объясняется малой диффузионной подвижностью кислорода в твердом металле.

Проведенные нами эксперименты показывают, что в период от момента сброса в тигель анализатора до начала плавления с поверхности предварительно обработанного надфилем и промытого в растворе четыреххлористого углерода стального образца выделяется 2-6 ppm кислорода. В случае продолжительного хранения подготовленного аналогичным образом образца желе-



за в эксикаторе пик кислорода, связанный с поверхностью, может достигать 10-15 ppm.

Фазовые диаграммы большинства анализируемых металлов с углеродом характеризуются наличием эвтектики металл - углерод с существенно более низкой температурой плавления по сравнению с температурой плавления исходного металла. Температура эвтектики ( $T_{\text{э}}$ ) в системе железо-углерод составляет 1426 К, никель-углерод 1593 К, что значительно (на 350-380 К) ниже, чем температура плавления исследуемого металла. Вследствие этого процесс плавления образца начинается на контактной поверхности металл - графит с образованием обогащенного углеродом расплава. При этом расплав, насыщаясь углеродом, растекается по поверхности графитового тигля. Результаты экспериментов показали, что массовая доля углерода, достигаемая при анализе в графитовом тигле образцов железа, при температурах нагрева выше 1500 К практически совпадает с предельными массовыми долями насыщения углеродом в соответствии с фазовой диаграммой железо-углерод.

Было установлено, что процесс образования расплава для скорости нагрева образца 2-5 К/с начинается при перегреве на 30-50 К по сравнению с температурой соответствующей эвтектики ( $T_{\text{э}}$ ) и заканчивается при перегреве на 100-150 К над  $T_{\text{э}}$ , в зависимости от заданной скорости нагрева. Восстановление оксидных неметаллических включений, содержащихся в металле, представляет сложный процесс, включающий несколько стадий, таких как:

- плавление образца и растекание расплава по графитовому тиглю;
- диффузия углерода из графитового тигля в материал образца;
- процесс диссоциации и восстановления оксидных включений углеродом в расплаве с образованием молекул и пузырьков CO;
- процесс внутреннего массопереноса продуктов реакции к поверхности образца;
- отвод продуктов реакции от реакционной поверхности и массоперенос в газовой фазе.

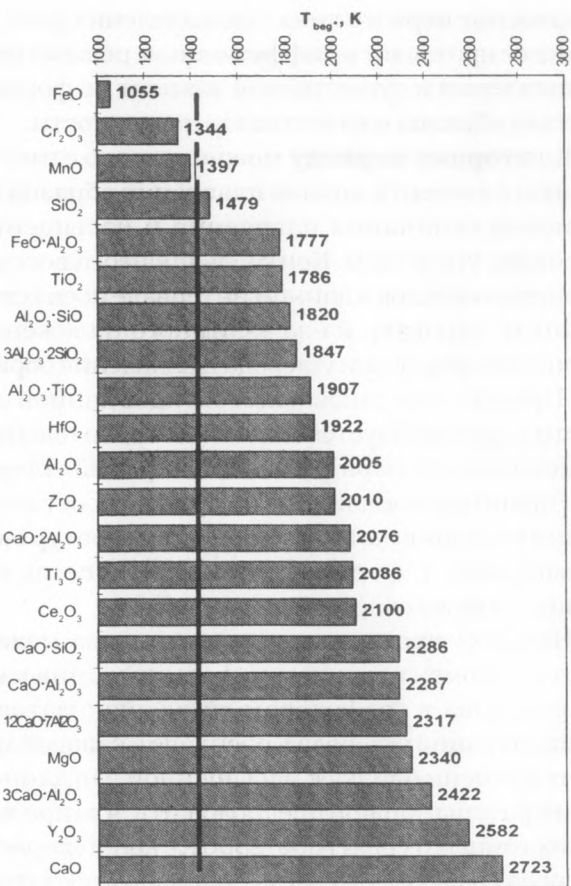
Таким образом, процесс фракционного газового анализа можно условно разделить на три периода, различающихся условиями протекания реакции термического восстановления оксидов углерода. К **первому периоду** можно отнести период от момента сброса образца в тигель анализатора до начала его плавления. При этом из образца экстрагируется только кислород, связанный с поверхностью. При наличии оксидной пленки на поверхности образца наблюдается

раздвоение первого пика газовой выделения (рис. 1). Процесс протекает в диффузионном режиме восстановления и существенно зависит от формы, состава образца и качества его поверхности.

Ко **второму периоду** можно условно отнести период с момента начала плавления образца до момента окончания плавления и насыщения расплава углеродом. Контроль процесса восстановления оксидов в данном интервале носит смешанный характер из-за взаимного наложения процессов диффузии углерода и плавления образца. Процесс восстановления оксидов данной области характеризуется наличием значительных градиентов температур и концентраций углерода. Значительное влияние на процесс восстановления оксидов в данной области температур оказывают масса, форма и химический состав образца, а также скорость его нагрева.

Началом **третьего периода** анализа можно считать момент окончания формирования капли расплава в графитовом тигле анализатора. Концентрация углерода в расплаве в каждый момент времени близка к насыщенной для данной температуры. Можно предположить, что при высоких температурах (1800-2300 К), когда скорость нагрева графитового тигля с образцом достаточно мала (1-5 К/с), в анализируемом расплаве отсутствуют градиенты температур и концентраций. Процессы восстановления включений протекают с небольшой скоростью вблизи состояния равновесия. В каждый момент времени устанавливается локальное термодинамическое равновесие. Количество оксидов в расплаве невелико и их восстановление не приводит к изменению концентрации восстанавливаемого элемента в расплаве.

На рис. 2 приведены рассчитанные значения температур, при которых парциальные давления окиси углерода  $p_{\text{CO}}$  реакции диссоциации соответствующего оксида достигают 1 атм для случая образования продуктов реакции в виде разбавленного 1 %-ного раствора металла в железе. Значение температуры начала восстановления характеризует прочность оксидов и порядок восстановления оксидов в процессе анализа. Данные для расчета [8-9] приведены с учетом переходов одного агрегатного состояния в другое при соответствующих температурах. Вертикальной линией показана эвтектическая температура в системе железо-углерод. Теоретические температуры начала восстановления наиболее часто встречающихся оксидов заметно отличаются друг от друга, что позволяет надежно разделять эти оксиды в процессе анализа.



**Рис. 2.** Результаты термодинамических расчетов температур начала восстановления ( $T_{\text{beg}}$ ) различных оксидов углеродом при  $P_{\text{co}}=1$  ат и выборе за стандартное состояние 1 %-ного раствора раскислителя в насыщенном углеродом расплаве. Прямая линия - температура эвтектики железо-углерод

Проведенные оценочные расчеты температур не дают возможности определить точные значения температур для каждого из оксидов, однако

показывают порядок их восстановления из расплава при фракционном газовом анализе.

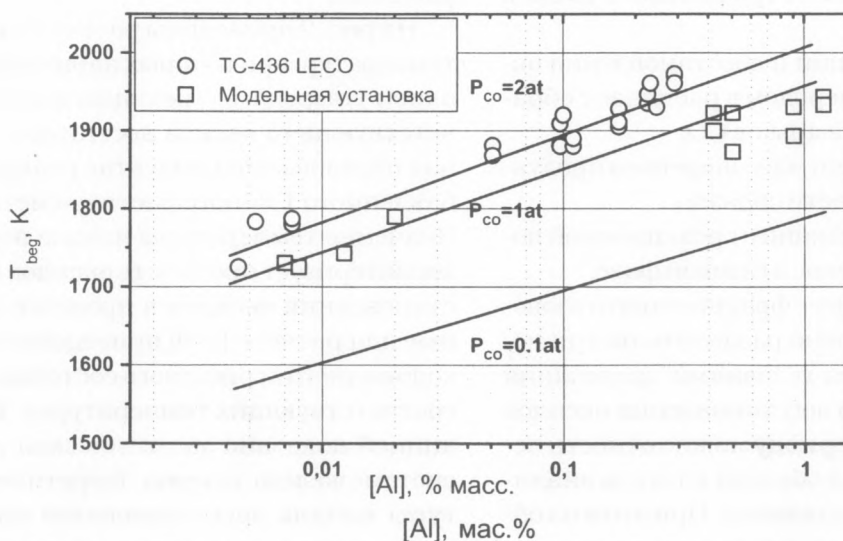
Термодинамические расчеты показывают, что температуры начала восстановления оксидов железа, марганца, хрома, а также ряда сложных оксидов типа  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  и т.д. находятся в интервале температур, характерных для первого и второго периодов анализа, что приводит к существенным затруднениям при идентификации оксидов по кривым газовой выделения.

На рис.3 представлены результаты сопоставления расчетных температур начала восстановления ( $T_{\text{beg}}$ ) по предложенной модели с экспериментальными значениями для модельной системы Fe-Al в зависимости от концентрации алюминия в металле и давления окиси углерода, полученными на газоанализаторе ТС-436 и оригинальной модельной установке.

Как показывает сравнение результатов различных работ, существует заметная разница в параметрах пиков газовой выделения при исследовании однотипных оксидов в металле различного исходного состава. Приведенные графики поясняют причины существенных отличий для параметров однотипных оксидов в различных исследованиях при использовании разного аналитического оборудования.

Аналитическая процедура фракционного газового анализа на газоанализаторах фирмы LECO, обладающих возможностью проведения фракционирования с использованием разработанного оригинального программного обеспечения, включает следующие стадии:

- проведение анализа образца на газоанализаторе



**Рис. 3.** Результаты исследования температур восстановления в модельной системе Fe-Al-O в зависимости от концентрации алюминия в металле и парциального давления окиси углерода  $P_{\text{co}}$  в анализаторе. Z-расчет по приведенной модели;  $\circ$ ,  $\square$  - эксперимент

заторе TC-436 LECO по оптимальной с точки зрения разрешения оксидного спектра программе;

- применение программного обеспечения OxSeP для обработки результатов анализа из буфера данных анализатора с идентификацией выделенных пиков оксидов.

Применение оригинального программного обеспечения OxSeP позволяет проводить обработку данных буфера обмена анализатора после завершения процесса анализа. Процесс обработки проходит автоматически без участия оператора и включает следующие стадии:

- бланк - процедура - проведение холостой поправки неізотермического анализа, т.е. учет влияния температурно - зависимых функций газовой выделения из пустого графитового тигля в процессе нагрева, влияние активных возгонов и примесей в несущем газе при неізотермическом анализе;

- процедура восстановления исходной кривой газовой выделения из образца по результатам анализа. Процедура устраняет влияние разбавления сигнала оксида углерода в несущем газе, влияние газодинамики системы и запаздывания сигнала при движении аналитического газа от графитового тигля печи к ИР ячейке анализатора;

- процедура разделения аналитической кривой на спектр пиков газовой выделения оксидов, основанная на решении обратной задачи по разработанной физико-химической модели процесса.

Для решения задачи идентификации оксидных фаз по результатам ФГА необходимы результаты химического или спектрального анализа исследуемых образцов. Оригинальное программное обеспечение для идентификации оксидов разработано на основе термодинамического анализа процессов карботермического восстановления оксидов и результатов собственных экспериментальных исследований. При выполнении оценочных расчетов температур начала восстановления оксидов при ФГА ( $T_{\text{beg}}$ ) программа использует базы данных по следующим параметрам:

- энергиям Гиббса образования различных оксидов;

- параметрам растворимости углерода для насыщенных углеродом расплавов на основе железа;

- параметрам взаимодействия для многокомпонентных растворов.

На рис. 4 приведено сравнение расчетных и экспериментальных значений температур начала восстановления ( $T_{\text{beg}}$ ) оксида алюминия и оксида титана при ФГА для модельной нержавеющей

стали X1810, раскисленной алюминием и титаном. Можно видеть хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных. Температуры начала восстановления оксидов при ФГА существенно зависят от содержания алюминия и титана в стали.

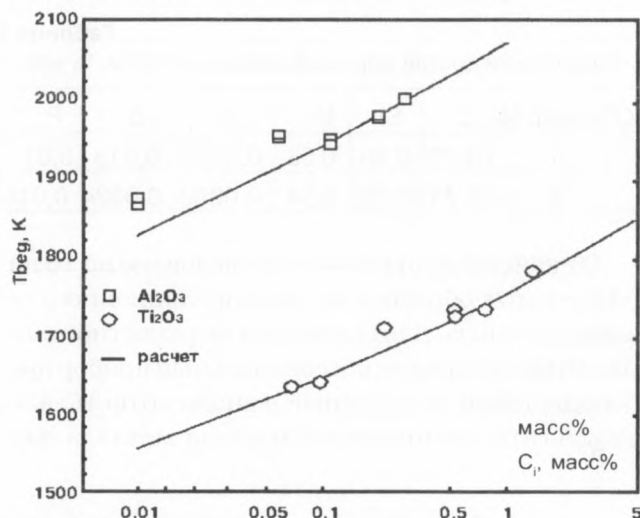


Рис. 4. Характеристические температуры начала восстановления  $T_{\text{beg}}$  К для модельных сплавов нержавеющей стали, раскисленных алюминием и титаном ( $C_i$  - концентрация Al и Ti соответственно)

Все оксидные неметаллические включения в стали представляют из себя смеси или растворы оксидов. Очевидно, что восстановление включений сложного состава в процессе ФГА будет определяться составом включения и составом металла. На рис. 5 представлены значения расчетных температур начала восстановления включений в оксидной системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  при ФГА. Можно видеть существенное влияние состава включений на значение  $T_{\text{beg}}$ . Приведенный график показывает, что ФГА предоставляет теоретическую возможность определения состава сложных включений по результатам анализа.

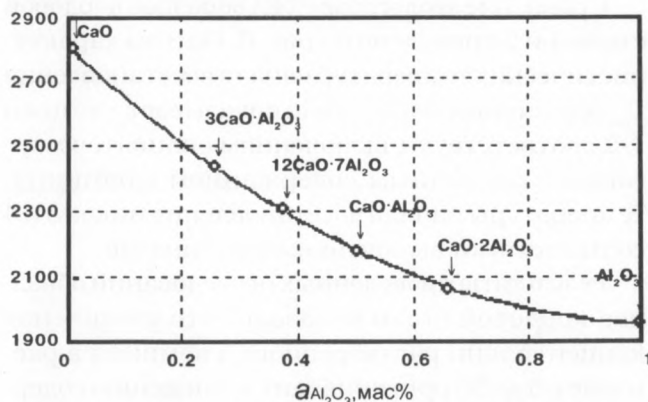


Рис. 5. Зависимость термодинамической температуры начала восстановления ( $T_{\text{beg}}$ ) включения алюминатов кальция от активности оксида алюминия ( $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ) в оксидной системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  (расчет)



Было проведено исследование образцов кордовой стали промышленного производства. В табл. 1 приведены результаты химического состава двух плавок кордовой стали, отличающихся концентрациями растворенного алюминия. Были отобраны образцы от катанки диаметром 5,5 мм из разных плавок кордовой стали.

Таблица 1

Химический состав образцов кордовой стали, % мас.

Образец №	C	Si	Mn	Al	S	P
1	0,70	0,20	0,53	0,0003	0,013	0,01
2	0,71	0,22	0,54	0,0050	0,0024	0,015

От каждой плавки было исследовано по 10 параллельных образцов методом фракционного газового анализа. Для удаления поверхностного загрязнения использовали специальный прибор пробоподготовки, встроенный в анализатор ТС-436. Результаты химического анализа металла пла-

вок показывают весьма близкий марочный состав. Состав сталей отличается только по содержанию растворенного алюминия 3 и 50 ppm масс соответственно.

Методом фракционного газового анализа на анализаторе ТС-436 были проанализированы по 10 образцов от каждой плавки. Калибровку проводили по стандартному образцу Standard JSS GS-2b (Япония). Аттестованное содержание кислорода - 14.6 ppm. Использовали двойные тигли (775-433 Outer Crucible и 775-431 Inner Crucible). Вес образцов для анализа выбирали в пределах 1.07 - 1.3 г. Для устранения влияния поверхностного загрязнения на результаты анализа использовали режим предварительного прогрева образцов в графитовом тигле в камере анализатора ТС-436 при 1000°C в течение 30 с. Анализ проводили со скоростью нагрева образца  $R = 6 \text{ unit/s}$ . В табл. 2 приведены результаты фракционного анализа образцов стали.

Таблица 2

Результаты фракционного газового анализа образцов кордовой стали (средние значения и стандартные отклонения по 10 параллельным образцам)

Образец	Содержание кислорода, ppm		Виды включений			
	общее	во включениях	Пик 1	Пик 2	Пик 3	Пик 4
<b>Образец 1</b>						
Кислород	15,4	12,1	1,6	7,8	1,6	1,0
Ст. откл.	1,8	1,0	0,6	0,7	0,6	0,2
$T_{\text{beg}}, \text{K}$			1518	1579	1684	1748
Ст. откл., K			7	8	12	18
<b>Образец 2</b>						
Кислород	11,9	9,1		5,6	2,3	1,2
Ст. откл.	1,8	0,2		0,4	0,5	0,2
$T_{\text{beg}}, \text{K}$				1608	1723	1792
Ст. откл., K				9	8	16

Сравнение эволюграмм ФГА образцов кордовой стали 1 и 2 приведено на рис. 6. Оценка характеристических температур начала восстановления  $T_{\text{beg}}$  для данных марок стали показывает, что пики 1-2 соответствуют включениям силикатов марганца с различным содержанием алюминия. Температуры начала восстановления пиков 3 и 4 соответствуют включениям алюминатов.

Результаты проведенных исследований образцов кордовой стали показали, что увеличение концентрации растворенного алюминия в расплаве с 3 до 50 ppm приводит к снижению содержания кислорода с 12,1 до 9,1 ppm и, следовательно, количества оксидных неметаллических включений в готовом металле. При этом доля не-

деформируемых неметаллических включений с высоким содержанием оксидов алюминия возрастает с 2 до 3.5 ppm (пик 3, 4 в табл. 2), что приводит к ухудшению служебных свойств металла по показателям заводского контроля качества.

### Выводы

На основе анализа неизотермического восстановления оксидов в насыщенном углеродом расплаве разработана физико-химическая модель и программное обеспечение для современных газоанализаторов, имеющих функцию ФГА. Сформулированы основные физико-химические принципы фракционного газового анализа (ФГА) и процесса идентификации оксидных включений

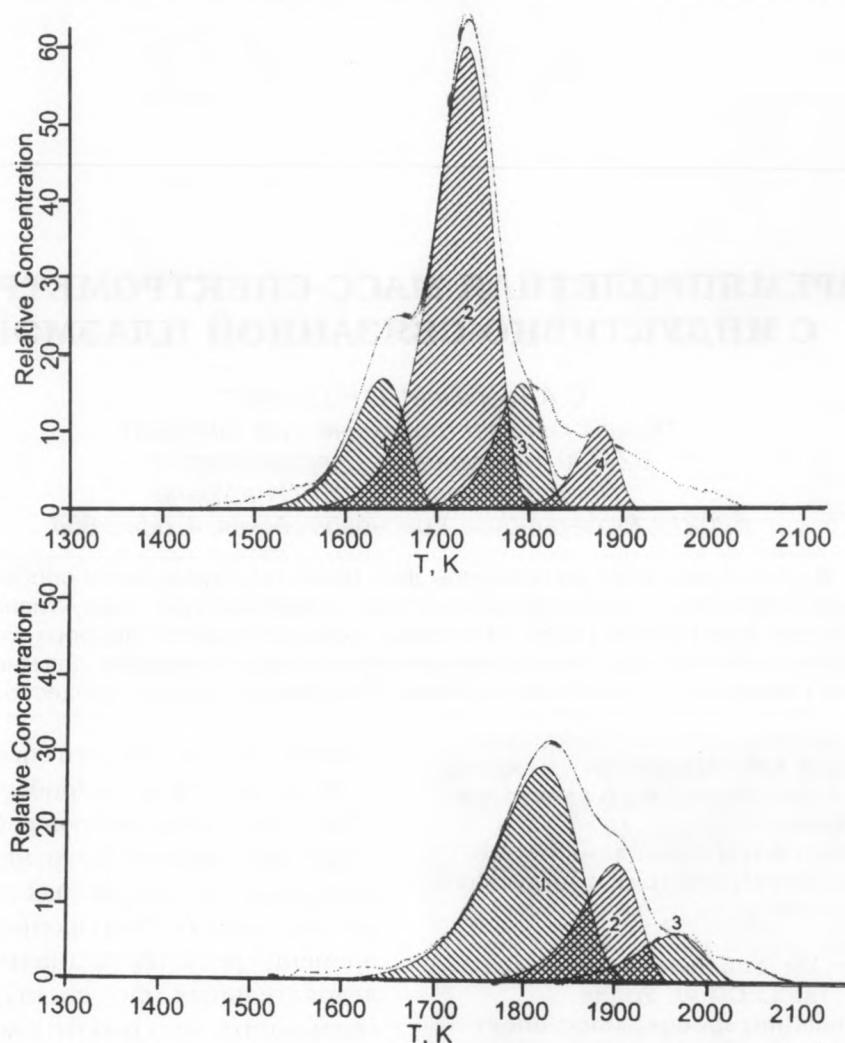


Рис. 6. Кривые газовыделения из образцов кордовой стали 1 и 2 в процессе ФГА в анализаторе TC-436 LECO (результат обработки данных программой OxSeP)

в процессе анализа. На примере анализа модельных сплавов проведены исследования основных параметров и механизма процесса восстановления оксидных неметаллических включений при ФГА.

На примере количественного анализа неметаллических включений в сталях промышленного производства показаны возможности использования разработанного оригинального программного обеспечения для фракционного газо-

вого анализа. Показана возможность оценки чистоты промышленных сталей по оксидным неметаллическим включениям. Результаты использования метода фракционного газового анализа показали хорошую сходимость с результатами, полученными другими методами, и возможность применения метода для контроля оксидных неметаллических включений на различных стадиях плавки и обработки металла.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шмелев Б.А // Заводская лаборатория. 1951. Т 7, № 6. С.671-678.
2. Orths K.V., Weis W. // Giesserei-Forschung. 1973. Bd.25, № 2. P.61-72.
3. Prumbaum R., Orths K. //Giesserei-Forschung. 1979. Bd. 31, № 2/3. P.71-82.
4. Proceeding of the 6 SETAS / K.V.Grigorovitch, A.M.Katsnelson, A.S.Krylov and A.V.Vvedenskii. Conference. Luxembourg, 1995. P.527-532.
5. Григорович К.В., Кашин В.И., Бородин Д.И. // Третий конгресс сталеплавателей: Тезисы. М., 1996. С.277-279.
6. Григорович К.В. // Химический анализ веществ и материалов: Тез. конференции. М., 2000. С.240.
7. Grigorovitch K.V., Krasovskii P.V., Krylov A.S. // Proceedings of the 50<sup>th</sup> Chemists Conference, British Steel, U.K. Steel Association. 1999. Ashorn Hill. P.160.
8. Barin I., Knacke O. and Kubaschewski O. Thermochemical properties of Inorganic Substances. Supplement. Springer-Verlag. Berlin - N.Y. 1977. P.437.
9. Turkdogan E.T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. N.Y.:Academic Press, 1980. P.344